

MOCVD 공정을 이용한 CeO₂ 박막 제조

김호진^{***}, 주진호^{**}, 전병혁^{*}, 정충환^{*}, 박해웅^{***}, 김찬중^{*}

* 한국원자력연구소 원자력재료기술개발

** 성균관대학교 신소재공학과

*** 한국기술교육대학교 신소재공학과

Fabrication of the CeO₂ thin film by MOCVD process

Ho-Jin Kim^{***}, Jinho Joo^{**}, Byung-Hyuk Jun^{*}, Choong-Hwan Jung^{*}, Hai-Woong Park^{***}
and Chang-Joong Kim^{*}

* Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research and Institute

** Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University

*** Department of Advanced Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

sep1040@skku.ac.kr, cjkim2@kaeri.re.kr

Abstract - The CeO₂ thin films were deposited on the biaxially textured Ni substrates by MOCVD process. The (200) oriented CeO₂ films were formed at the deposition temperature(Td) of 500~520 °C, the oxygen partial pressure(PO₂) of 0.90~3.33 torr and the deposition time(t) of 3~25 min. The surface roughness and grain size rapidly increased at Td ≥ 520°C due to the grain growth. The surface roughness also increased as the deposition time increased. The optimized deposition conditions of the CeO₂ films for the YBCO coated conductor were Td= 500~510°C, PO₂= 2.30 torr and t= 10~12 min.

1. 서 론

지난 10여년 동안, 고온 초전도체를 전력기기에 응용하기 위한 초전도선재 연구가 활발히 이루어져 왔다. 그결과 지금까지 개발된 대표적인 초전도선재 공정으로는 PIT(Powder-In-Tube)법을 이용한 Bi-계 초전도선재와 RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates)법을 이용한 Y-계 초전도선재가 있다.

기계적 가공공정으로 비교적 쉽게 장선재를 만들 수 있는 Bi-계 초전도체는 외부자장에 대한 저항성이 떨어지기 때문에 자장이 인가되는 환경에서는 활용이 어렵다. 이에 반해서 액체질소 하에서도 통전능력이 수십만 A/cm²급 이상으로 높고, 외부자장에 대한 저항성이 높은 Y-계 초전도체에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 그러나 Ni과 같은 금속 모재를 사용하는 RABiTS법을 이용한 Y-계 초전도체는 박막 증착시 금속이온의 확산으로 인해 초전도 특성이 저하되는 단점을 지니고 있다[1]. 이를 극복하기 위해 완충층을 사용하게 되는데 지금까지 활발히 연구되고 있는 대표적인 물질로는 CeO₂, YSZ,

Y₂O₃, NiO 등이 있다. 그 중에서도 특히, CeO₂는 YBCO와의 격자 불일치가 적고 열팽창 계수도 비슷하기 때문에 널리 사용되고 있다. CeO₂박막은 PLD(Pulsed Laser Deposition), e-beam evaporation, sputtering 공정에 의해 대부분 증착되고 있으나, 미세균열이 발생하는 이유 때문에 박막의 두께에 제한적이다. 또한 이러한 PVD 공정은 CVD 공정에 비해 증착속도가 느리고, 가격 경쟁력이 떨어져 장선재 제조에 불리하다. 이에 CVD를 이용한 CeO₂ 박막의 장선재 연구가 진행되고 있다[2].

본 연구는 장선재용 초전도선재를 제조하기 위한 기초실험으로 MOCVD를 이용한 CeO₂ 박막의 공정 조건을 확립하기 위하여 증착온도, 증착시간을 변화시켜 이에 따른 결정구조와 미세조직을 관찰하였다.

2. 실험방법

원료물질로는 열적 안정성이 있으면서 비교적 낮은 온도에서 큰 증기압을 갖는 Ce(thd)₄ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-hexanedione)킬레이트 화합물을 사용하였다. 원료 물질은 2g으로 정량하여 40ml의 THF(tetrahydrofuran, Aldrich사) 용매에 녹인 다음, 유리섬유 테이프를 원료용액에 넣어 원료용액이 유리섬유에 스며들도록 하였다. 유리섬유가 용액에 충분히 적셔지면 원료를 안정적으로 공급하기 위하여 belt식 화학 증착 장치를 사용한 CVD 장비에 유리섬유를 장착한 후, 80°C 정도의 온도를 가한 상태에서 유리섬유를 이동시켜 불필요한 THF 용매를 휘발시켰다. 이 공정이 끝나면 그림 1(a)와 같이 유리섬유에는 고체상태의 원료물질이 고르게 퍼져 있게 된다. 그림 1(a)는 사용하기 전의 순수한 유리섬유를 나타낸 것이다. 그림 1(b)는 용매를 휘발시킨 후 원료가 골고루 분산되어 있는 유리섬유를 나타낸 것이다. 원료를 Ni 기판을 홀더에 고정하고 회전

진공펌프를 이용하여 chamber 내부의 압력을 10⁻³ torr까지 만든 다음, Ar 가스를 1,000 sccm 으로 흘려주며 전체압력을 10 torr로 유지시켰다.

Chamber 내의 전체압력이 안정해지면, 원료를 기화시키기 전에 먼저 Ar+H₂(Ar: 96%, H₂: 4%)를 1000 sccm으로 흘려주면서, Ni 기판을 500°C에서 10 분간 가열하여 Ni 표면에 부착되어 있는 산화막과 기타 유기 불순물들을 제거시켰다. 환원과정이 끝나면 O₂가스를 100~500 sccm(PO₂= 0.90~3.33 torr)으로 원료와 함께 공급하여 3~25분 동안 반응시켰다.

Ni 위에 직접 증착시킨 CeO₂ 박막의 결정구조를 알고자 X-ray diffraction을 사용하였다. X-선의 회절분석은 35 kV, 15 mA에서 Cu-Kα(λ= 1.5418Å) target을 사용하였고, X-선 회절 구간(2θ)은 25~55°이었다. AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 박막 표면의 거칠기를 측정하였으며, 증착한 박막의 표면 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

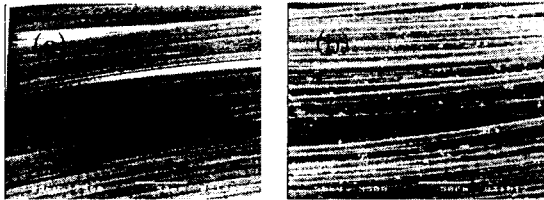


Fig. 1. SEM images of the glass fiber: (a) as-received (b) precursor-precipitated.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전체압력 10 torr, 증착시간 10분으로 유지시키고 산소분압 0.90~3.33 torr, 증착온도 460~540°C 조건에서 증착시킨 CeO₂ 완충층에 대한 I(200)/{I(200)+I(111)}의 회절강도비를 나타낸 것이다. 산소분압이 0.90 torr의 경우 증착온도가 증가함에 따라 I(200)/{I(200)+I(111)}의 회절강도비가 증가하였으며, 증착온도가 520°C에서(200) 성장이 활발하게 이루어졌다. 산소분압이 2.30 torr와 3.33 torr의 경우, 증착온도가 480°C부터 대부분 (200) 성장이 이루어졌다.

그림 3(a)-(d)는 산소분압을 2.30 torr, 증착시간을 10분으로 일정하게 유지시키고 증착온도를 변화시켰을 때의 표면 미세조직을 관찰한 것이다. 증착온도가 높을수록 결정입자가 커지는 것을 알 수 있다. 480°C에서는 박막이 균질하고 입자 크기가 작았으나, Sanghyun Oh 등에서 보고한 것처럼 미세균열이 나타났다[3-5]. 500°C에서는 박막이 균질하고 입자 크기가 130~160 nm였으며 미세균열도 관찰되지 않았다. 520°C에서도 박막표면이 전반적으로 균질하면서 입자 크기가 150~230 nm였으며 미세균열도 관찰되지 않았다. 그러나 540°C에서 증착시킨 박막은 220~620 nm 정도의 큰 입자들로 이루어져 있으며, 입자면이 facet한 모양을 나타내었다. 이는 증착온도가 고

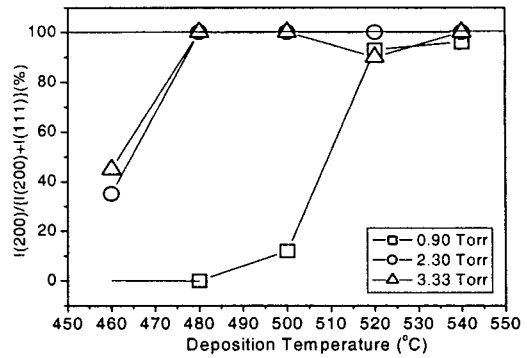


Fig. 2. Intensity ratio of I(200)/{I(200)+I(111)} of the CeO₂ buffer layer on Ni substrates.

온일 때 입자 성장에 의해서 일어나는 일반적인 미세구조이다.

Qing He 등[4]은 CeO₂ 박막의 미세균열이 Ni 기판과 CeO₂ 사이의 열팽창 계수 차이에 의한 것으로 보고하였으며, Sanghyun Oh 등[3]은 Ni의 열팽창 계수가 CeO₂보다 크므로 증착 후 냉각과정에서 compressive stress(압축응력)을 받게 되므로 열팽창 계수의 차이가 tensile stress(인장응력)을 유발하여 미세균열을 형성시켰다고 보기 어려우며, 기판과 박막간의 격자 불일치에 의한 내부응력에 의해 미세균열이 생길 가능성이 높다고 보고하였다. 본 실험에서도 낮은 증착온도에서 미세균열이 발생하였으며, 온도가 증가하였을 때 미세균열이 발생하지 않은 것으로 볼 때 열응력만으로 미세균열을 설명하기는 미흡할 것으로 사료된다.

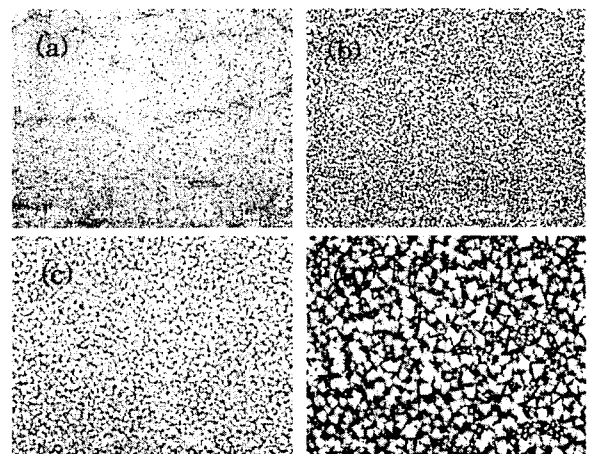


Fig. 3. SEM images of the surface of the CeO₂ films deposited at PO₂= 2.30 torr and Td= (a) 480°C, (b) 500°C, (c) 520°C and (d) 540°C.

그림 4는 산소분압 2.30 torr, 증착시간 10분으로 일정하게 유지시키고 증착온도를 변화시켰을 때의 박막 표면의 거칠기를 나타내었다. 증착온도가 460°C에서 표면의 거칠기가 5 nm 정도로 매우 균질하였으나 증착온도가 520°C에서는 51 nm로 증착온도가 증가할수록 표면의 거칠기가

증가하였다. 그림 3과 그림 4의 결과로부터 증착 온도가 높아질수록 결정 성장에 의해 결정립의 크기가 커지면서 표면의 거칠기가 증가하였음을 알 수 있다.

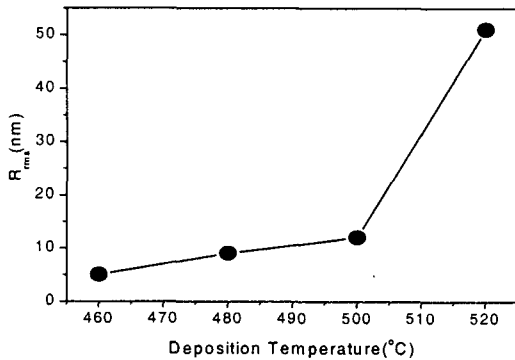


Fig. 4. The surface roughness of the CeO₂ films deposited at PO₂= 2.30 torr and T_d= 460 ~520°C for t= 10 min.

그림 5는 증착온도를 변화시킨 CeO₂ 박막에 대한 In plane과 Out-of-plane의 결과를 나타내었다. In plane과 Out-of-plane 모두 530°C까지는 온도가 증가함에 따라 반가폭(FWHM)이 작아지면서 집합 조직이 향상되는 것으로 나타났으며, 530°C에서 최소값인 12°, 8.5°를 각각 나타내었다. 그러나, 540°C에서부터는 갑자기 반가폭 값이 증가하기 시작하였으며 각각 19°와 15.5°를 나타내었다. 증착온도를 변화시킨 CeO₂ 박막에 대한 집합조직에서는 530°C가 가장 좋은 특성을 나타내었지만, 520°C부터 박막 표면의 거칠기가 크게 증가하기 시작하기 때문에 500~510°C에서 완충층으로서의 좋은 박막 특성을 나타내는 것으로 보여진다.

그림 6은 증착온도를 510°C로 유지시키면서 증착시간을 변화시켰을 때, I(200)/[I(200)+I(111)]의

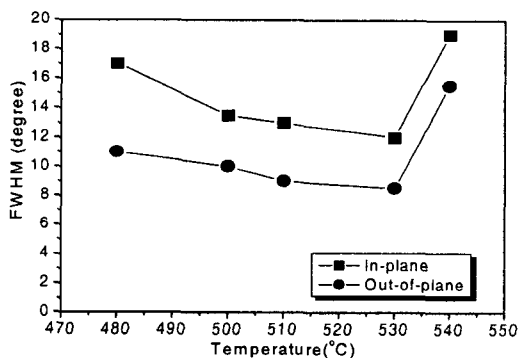


Fig. 5. In plane and Out-of-plane of the CeO₂ films with various deposition temperature.

회절강도비를 나타낸 것이다. 증착시간이 5분 이하에서는 (111)과 (200)이 모두 관찰되었으며, 7~20분까지는 (200) 성장이 활발하게 나타났다. 그러나, 25분에서는 다시 (111)의 성장이 일어나기 시작하는 것으로 나타났다.

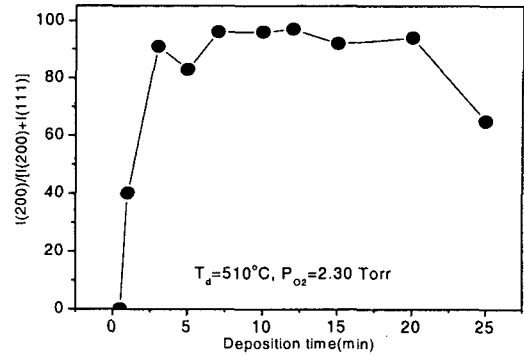


Fig. 6. Intensity ratio of I(200)/[I(200)+I(111)] of the CeO₂ films as a function of a deposition time at PO₂= 2.30 torr and T_d=510°C.

그림 7은 증착온도 510°C, 산소분압 2.30 torr으로 일정하게 유지시키고 증착시간에 따른 CeO₂ 박막의 표면 거칠기를 나타낸 것이다. 증착시간이 10분 이하에서는 대체로 20 nm이하의 값을 나타내었으며, 15분 이상에서부터 표면의 거칠기가 매우 급격하게 증가하는 것으로 나타났다.

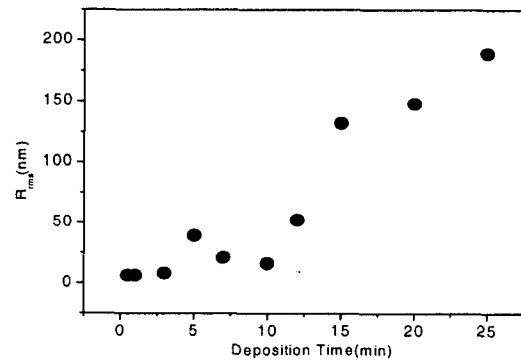


Fig. 7. AFM surface roughness of CeO₂ films deposited at T_d= 510°C and PO₂= 2.30 torr as a function of deposition time.

그림 8은 증착시간에 따른 CeO₂ 박막의 표면 미세조직 사진이다. 증착시간이 3분과 10분인 그림 8(a)와 (b)의 경우, 박막이 균일하면서 표면이 깨끗하게 증착되었음을 관찰할 수 있었다. 증착시간이 12분인 그림 8(c)의 경우, 박막이 대체로 균일하지만, 부분적으로 입자가 조대해지는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 8(d)의 경우처럼 15분 이상이 되면서부터, 박막 표면 전체에 걸쳐 입자들이 활발하게 조대해졌음을 볼 수 있었다.

그림 9는 증착시간을 변화시킨 CeO₂ 박막에 대한 In plane과 Out-of-plane의 결과를 나타내었다. 증착시간에 관계없이 Out-of-plane의 반가폭값이 In plane의 반가폭값보다 작게 나타나 In plane보다는 Out-of-plane의 집합조직이 우수하게 발달하였음을 알 수 있었다. 또한 증착시간이 15분까지는 증착시간이 증가함에 따라 집합조직

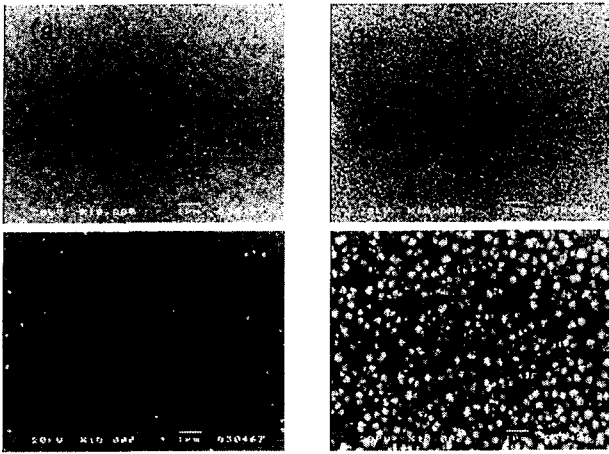


Fig. 8. Surface morphology of the CeO₂ films deposited for various deposition times; (a) 3 min, (b) 10 min, (c) 12 min, (d) 15 min.

이 향상되는 것으로 나타났으며, 12분일 때 In plane과 Out-of-plane의 반가폭(FWHM)이 각각 9.7°, 7.5°로 나타났다. 그러나, 20분부터는 집합조직이 현저히 감소하기 시작하였다. 따라서 집합조직이 잘 발달되면서 표면의 거칠기가 낮은 박막을 얻기 위한 증착시간은 10~12분이 가장 좋은 것으로 보여진다.

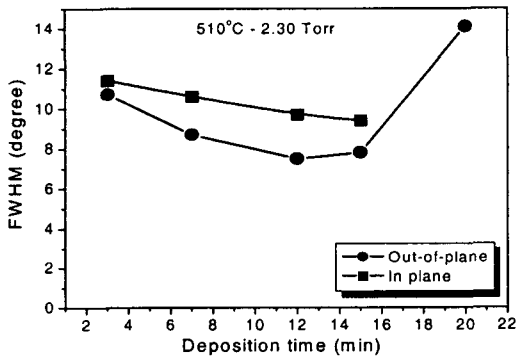


Fig. 9. In plane and Out-of-plane of the CeO₂ films with various deposition time.

4. 결 론

양축 정렬된 Ni 기판 위에 MOCVD법을 사용하여 CeO₂ 박막을 증착시켰다. 산소분압이 2.30 torr, 증착온도가 500°C~510°C인 구간에서 (200) 결정성장이 활발하게 이루어졌다. 480°C 이하의 낮은 증착온도에서는 미세균열이 관찰되었지만, 500°C 이상의 온도에서는 관찰되지 않았다. 증착온도가 증가할수록 입자성장에 의해 입자의 크기가 증가하였으며 그에 따른 박막 표면의 거칠기도 증가하였다. 또한, 온도가 증가함에 따라 반가폭(FWHM)이 작아지면서 집합조직이 향상되는 것으로 나타났다. 그러나, 540°C에서부터 반가폭 값이 증가하면서 집합조직이 현저히 감소하였다. 증착온도 510°C과 산소분압 2.30 torr에서 증착시

간이 7~20분까지는 (200) 성장이 활발하게 나타났다. 그러나, 25분에서는 다시 (111) 성장이 일어나기 시작하는 것으로 나타났다. 증착시간이 10분 이하에서는 표면 거칠기가 대체로 20 nm 이하의 값을 나타내었으며 박막의 표면이 균일하면서 깨끗하였지만, 15분 이상에서부터 표면의 거칠기가 매우 급격하게 증가하였으며 입자가 조대해지기 시작하였다. 증착시간이 15분까지는 증착시간이 증가함에 따라 집합조직이 향상되는 것으로 나타났으며, 12분일 때 In plane과 Out-of-plane의 반가폭(FWHM)이 각각 9.7°, 7.5°로 나타났다. 그러나, 20분부터는 집합조직이 현저히 감소하기 시작하였다. 따라서 집합조직이 잘 발달되면서 표면의 거칠기가 낮은 박막을 얻기 위한 증착조건은 산소분압이 2.30 torr, 증착온도가 500~510°C, 증착시간이 10~12분에서 가장 좋은 CeO₂ 박막을 얻은 것으로 보여진다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

(참 고 문 헌)

- [1] A. Ginsbach et al., "Growth of C-axis oriented YBaCuO films on oxidized textured Ni sheets and on (100) oriented NiO single crystals" IEEE Transactions on Magnetics, vol. 27, pp. 1410-1413, 1999.
- [2] S. Donet et al., "YBCO films on buffered Ni RABiT Substrates by pulsed injection MOCVD" Physica C, vol. 372-376, pp. 652-655, 2002.
- [3] Sanghyun Oh et al. "Comparative study on the crack formations in the CeO₂ buffer layers for YBCO films on textured Ni tapes and Pt tapes", Physica C, vol. 308, pp. 91-98, 1998.
- [4] Qing He et al. "Deposition of biaxially oriented metal and oxide buffer layer films on textured Ni tapes: new substrates for high-current, high temperature superconductors", Physica C, vol. 275, pp. 155-161, 1997.
- [5] M. Paranthaman et al. "Growth of biaxially textured buffer layers on rolled Ni substrate by electron beam evaporation", Physica C, vol. 275, pp.266-272, 1997.